

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59073411
PUBLICATION DATE : 25-04-84

APPLICATION DATE : 15-10-82
APPLICATION NUMBER : 57180007

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : IIZUKA EIICHI;

INT.CL. : C01B 21/064 B01J 27/24

TITLE : PREPARATION OF BORON NITRIDE OF CUBIC SYSTEM

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare boron nitride of cubic system having improved strength and shape in high yield, by blending a mixture of nitrides of Li_3N , Be, etc. with BN, calcining the blend to give a catalyst, mixing boron nitride of hexagonal system with it, treating the mixture at high temperature under high pressure.

CONSTITUTION: Li_3N is blended with X and BN (X is two or more mixtures selected from nitrides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba) in a molar ratio of (1~1.4):(1~1.4): 3, calcined in an inert atmosphere such as N_2 , Ar, etc. at 700~1,200°C, cooled, solidified, and powdered to give a catalyst. 100pts.wt. boron nitrides of hexagonal system is mixed with about 5~50pts.wt. preferably about 10~30pts.wt. of the catalyst, uniformly blended, compression molded, and kept for about 5~40min in high-temperature range of about 1,300~1,600°C and in high-pressure range of about 40~60 kbar wherein boron nitride of cubic system is thermodynamically stable, to give crystal grain of boron nitride of cubic system.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭59—73411

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 21/064
B 01 J 27/24

識別記号

庁内整理番号
7508—4G
7059—4G

④ 公開 昭和59年(1984)4月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 立方晶窒化ホウ素の製造法

塩尻市大門四番町9の12

⑯ 特 願 昭57—180007

⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)10月15日

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 発 明 者 飯塚栄一

⑳ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

立方晶窒化ホウ素の製造法

2. 特許請求の範囲

六方晶窒化ホウ素と触媒とを併存させた状態で立方晶窒化ホウ素が熱力学的に安定である高温、高圧領域に保持して立方晶窒化ホウ素を合成するに当り、前記触媒として $\text{Li}_3\text{N}:\text{X}:\text{BN}$ をモル比で $(1 \sim 1.4):(1 \sim 1.4):3$ で配合し、予じめ $700^\circ\text{C} \sim 1,200^\circ\text{C}$ の不活性雰囲気中で焼成したものをを用いることを特徴とする立方晶窒化ホウ素の製造法(上記でXはBe、Mg、Ca、Sr、Baの夫々の窒化物から選ばれた2種以上の混合物)。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な触媒を使用して六方晶窒化ホウ素(以下HBNという)から立方晶窒化ホウ素(以下OBNという)を製造する方法に関する。

周知のようにOBNはダイヤモンドに近い硬さを有し、しかも化学的安定性の点ではダイヤモンドより優れているため、研削材料(砥粒)として

の需要が増大しつつある。

上記のごときOBNの工業的な製造方法としては、HBNの粉末と触媒粉末とを混合し、これを $40 \sim 60 \text{ kbar}$ 程度の高圧力、 $1,400 \sim 1,600^\circ\text{C}$ 程度の高温で処理して、HBNをOBNに変換する方法が一般的である。このような方法に使用される触媒としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属と窒素およびホウ素からなる窒化ホウ素系3元化合物例えば $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ や Li_3BN_2 等が知られている。このような方法は、六方晶窒化ホウ素を触媒融液へ溶け込ませ、合成条件下での共晶融体への溶解度がHBNよりOBNの方が小さいことを利用してOBNを析出させるものである。

ところで研削材料(砥粒)としては、機械的強度、特に破壊強度が高いことが必要であり、また強度に関連して粒子の形状性が良好なこと、すなわち扁平な形状であったり鋭角状の形状であったりせずに可及的に球体に近い形状であること、あ

るいは表面の凹凸が少ないこと等が要求される。しかるに前述の如く鹽化物(2元化合物)や鹽化ホウ素系3元化合物を触媒として用いた従来の立方晶鹽化ホウ素製造方法においては、必ずしも充分な機械的強度、良好な形状性を有するOBNを得ることができるとは限らないのが実情である。すなわち従来の触媒を用いた方法では、製造条件の制御等を相当に精密かつ複雑にしなければ強度改善や形状性改善がなされないのが実情である。

そこで本発明者等はOBNの強度改善、形状性改善を図る方法を確立すべく鋭意実験・研究を行ない、新規な触媒を開発し、これを用いることにより、収率が高く、強度、形状等の優れたOBNの製造に成功したものである。

この新規な触媒は $\text{Li}_3\text{N}:\text{X}:\text{BN}$ をモル比で(1~1.4):(1~1.4):3の割合に配合し、 N_2 もしくはAr等の不活性雰囲気下、700~1,200℃で加熱して得られるものである。上記でXはBe、Mg、Ca、Sr、Baの夫々の鹽化物から選ばれた2種以上の混合物である。混合割合は特に制限ないが、

場合が、触媒としてその効果が大きくなるからである。

溶融物は不活性ガス中雰囲気中で冷却凝固させ、150メッシュ以下程度に粉碎し、触媒として用いる。

次に前述のようにして得られた触媒を用いて立方晶鹽化ホウ素を製造する方法を説明する。

先ず立方晶鹽化ホウ素の望ましくは150メッシュ以下の粉末100重量部に対し、触媒として前記生成物の望ましくは150メッシュ以下の粉末5~50重量部、望ましくは10~30重量部を配合し、均一に混合して圧粉成形する。あるいはまた立方晶鹽化ホウ素の粉末および上述の触媒粉末を、それぞれ各別に薄い板状に圧粉成形し、これらを前述の配合比で交互に積層する。このようにして得られた混合圧粉成形体もしくは積層体に対しOBNの熱力学的安定領域、好ましくは1,300~1,600℃の高温下で40~60kbarの高圧を加え、5分~40分保持する。斯くすれば立方晶鹽化ホウ素の結晶粒が得られる。なおこれらの温度、圧

各成分が10%以上であることが好ましい。

この加熱処理によって生成する物質の構造等は明らかではない。しかし単なる混合物ではないと考えられる。なぜならこれらの混合物を加熱処理することなく触媒に用い、OBNを製造した場合とこの生成物を触媒とした場合とでは効果が異なるからである。

本発明者に先にXとして上記鹽化物の1種を用いるものについては特許出願したが、その後の研究により、2種以上の場合も同様の効果があることがわかったばかりでなく、2種以上の場合の方が触媒の生成温度が多少低くなることがわかった。

上記の処理において700℃未満では加熱の効果が現われない。また1,200℃を越えると、蒸発が激しく生成物の分解が起っていると考えられる。加熱時間は20~60分程度あれば充分である。上記の温度範囲で混合物は発熱しながら溶融する。これらの点から混合物の加熱により何らかの化合物が生成したものと推測される。なお、前記でモル比を特定した理由は、この割合に混合加熱した

力、保持時間は従来と同様である。

上述のように高温・高圧を与える手段としては種々考えられるが、例えば第1図に示すような反応容器に前記混合圧粉成形体もしくは積層体を収容し、通電するとともにプレスにて加圧すれば良い。第1図において、容器外壁1は伝圧体としてのパイロフィライトによって円筒状に作られ、その内側には蒸鉛円筒体からなるヒーター2および隔壁材としてパイロフィライト8が配設されている。また容器の上下端にはそれぞれ通電用銅製リング3および通電用銅板4が配設され、その内側には焼結アルミナ板5および伝圧体としてのパイロフィライト6が配設され、そしてそのパイロフィライト6および隔壁材としてのパイロフィライト8によって取囲まれる空間が反応原料を収容する収容室7となっている。

以下に本発明の触媒を用いて立方晶鹽化ホウ素を製造した実施例および比較例を示す。

実施例1~10

それぞれ150メッシュ以下に粉碎した化合物を

第1表に示す割合に混合し、白金容器に収容してN₂ガスを8 L/分の流量で流しながら電気炉にて加熱昇温させ、同表に示す条件下に保持した。反応生成物をN₂ガス気流中にて電気炉内で冷却し、その後N₂ガス雰囲気中で150メッシュ以下に粉砕した。

第 1 表

実施例 No.	配 合 比 (モル比)							温度 (℃)	時間 (分)
	Li ₃ N	Be ₃ N ₂	Mg ₃ N ₂	Ca ₃ N ₂	Sr ₃ N ₂	Ba ₃ N ₂	BN		
1	1.0		0.9		0.4		3	1000	60
2	1.0		0.8	0.6			3	#	#
3	1.1	0.6		0.6			3	850	30
4	1.1				1.0	0.4	3	800	40
5	1.1	0.8				0.2	3	900	40
6	1.1	0.3	0.3	0.5			3	950	40
7	1.3		0.2	0.5	0.5		3	#	#
8	1.2	0.4			0.4	0.4	3	900	#
9	1.1		0.3	0.4	0.4	0.3	3	850	#
10	1.0	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	3	950	30

施 5	10	54	1500	10	37	4.20
6	5	58	1450	10	40	4.02
例 7	5	58	1500	10	33	4.22
8	5	56	1450	60	42	4.02
9	5	57	1550	30	44	4.11
10	3	55	1450	7	40	4.22
比 1	5	53	1450	10	28	3.44
較 8	5	56	1450	60	22	3.55

なお、第2表中、破壊試験は次のようにして行なったものである。すなわちWO-00製の直径10 mmの上下のシリンダの下部シリンダ上に直径100~150 μmのサンプル粒を1個置き、上部のシリンダを直流モータ駆動により降下させた。そして上部シリンダが下部シリンダ上のサンプル粒に接触する位置を電氣的に検出し、これに対応する上下シリンダの表面間の距離Dを求めてこれを粒の直径とした。さらに荷重を増して行き、粒が破壊する総荷重Wから、周知のように次の(1)式

$$\sigma_1 = W / (0.32A) \quad \dots \dots (1)$$

特開昭59- 73411(3)

上記各実施例によって得られた150メッシュ以下の粉末と150メッシュ以下のHBN粉末とを窒素雰囲気中にて均一に混合し、面圧力700 Kg/cm²で外径20 mm、長さ20 mmの内柱状に成形し、第1図に示す容器内に収容し、高圧プレスにて処理し、OBNを生成させた。

なお、比較のため、実施例1に用いた各粉末(比較例1)と実施例8に用いた粉末(比較例8)を予め焼成せず、各実施例と同じモル比で単に混合したものを夫々触媒として実施例と同様にOBNの製造を行なった。

これらの実施例及び比較例の各条件及び結果を第2表に示す。

第 2 表

	HBN/ 触媒 (重量比)	圧 力 (Kb)	温 度 (℃)	時 間 (分)	収 率 (%)	破壊強度 (10 ⁸ kg/cm ²)
1	5	53	1450	10	43	4.13
2	10	56	#	#	36	4.42
実 3	10	50	1350	20	39	4.11
4	5	56	1480	40	38	4.20

により粒の破壊強度 σ_1 を求めた。但し実際にはそれぞれ50サンプルについて上述のような試験を行ない、Dの平均値およびWの平均値を求め、(1)式から平均破壊強度を算出した。なお(1)式は、例えば「理化学研究所報告Vol.39, No.6」(昭和38年発行)、第310頁に吉川弘之によって明らかにされている。

また表中、収率は配合したHBN(触媒を除く)に対して生成したOBNの比である。

上記実施例及び比較例で得られたOBN粒の代表例について電子顕微鏡写真を示す。倍率は夫々100倍である。第2図は実施例1のもの、第3図は比較例1のものである。他の実施例、比較例についても同様であった。この写真からわかるように本発明によるOBNは全体として球形に近く、しかも表面に微細な凹凸が少なく滑らかな形状をしていることがわかる。

さらに本発明によればOBNの収率を上げることが出来る外、以下のような効果がある。触媒組成物は予め焼成されているので、OBN生成の

特開昭59-73411(4)

高温高压処理時間が短縮でき、その合金型が高温高压に曝されている時間が短くなるため金型の寿命が延びる。 Li_3N 、 Mg_3N_2 等は予じめBNと混合し、処理されているので、この間に反応が起っていると考えられ、CBN生成中にこの反応が起ることがなく、触媒中にスムーズなHBNの溶解-析出が可能となり、高品位のCBNが生成する。予じめ焼成された触媒は安定な組織が出来ると思われ、従来酸素等の雰囲気ボックス中でしか扱えなかったものが大気中で充分安定であるため保管、取扱が極めて容易になり、CBN製造における再現性がよくなる。

参考例

前記実施例と比較例によって得られた砥粒の代表例についての研削試験を次に示す。

粒度はJIS規格の#120/140を用い、常法に従って電着砥石を製造した。砥石仕様、研削条件は以下の通り。

研削方式 湿式平面研削(トラバースカット)

砥石仕様 $1A1\ 180^D \times 10^T \times 3^X \times 76.2^H$
 粒度 #120/140
 集中度 100
 砥石周速 1500 m/分
 テーブル
 送り 15 m/分
 クロス送り 2 mm/パス
 切込 20 μ /パス
 研削液 ソリュブルタイプ
 被削材 SKH-57 ($H_{RO} = 62$)

結果は次の通り

実施例1 比較例1

研削比 630 400

$$\left(\text{研削比} = \frac{\text{被削材の研削量(体積)}}{\text{砥石摩耗量(体積)}} \right)$$

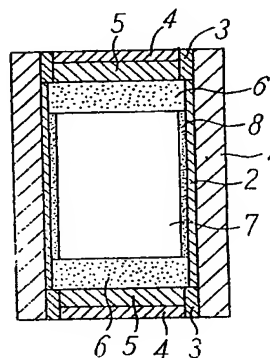
4. 図面の簡単な説明

第1図はCBNを製造する際に使用される反応容器の一例を示す縦断面図、第2図はこの発明の実施例1によって得られたCBN粒の顕微鏡拡大写真(100倍)、第3図は比較例1によって得ら

れたCBN粒の顕微鏡拡大写真(100倍)である。

1……容器外壁、2……ヒーター、3……通電用銅板リング、4……通電用銅板、5……アルミナ板、7……原料収容室

第1図

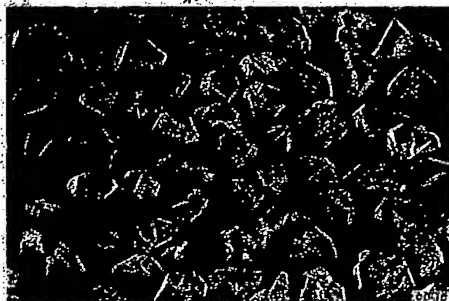


出願人 昭和電工株式会社
 代理人 菊地 精一

BEST AVAILABLE COPY

特開昭59-73411(5)

第2図



第3図



特許明58-73411(4)

高温反応が長時間が経過しても、その合金型が高温に保たれて居る時間が長くなるため合金の寿命が延びる。 CaF_2 、 Na_2CO_3 等と平均して混合し、処理されているので、その間に反応が起っていると考えられ、UBN生成中にこの反応が起ることなく、脱炭中にCOを生成しての脱炭一析出が可能となり、高品位のUBNが生成する。予じめの焼成すれば脱炭は安定な状態が出来ると思われ、従来炭素等の不純物ガスを中でしか出さなかったものが大気中で充分安定であるため保護、冷却が容易で容易になり、UBN製造に於ける利便性がよくなる。

おかげ

上記実施例と比較例によって得られた焼成の代表例としての焼成状態を示す。

焼成例1 1000度の焼成120/140を用い、常圧で焼成して焼成後石炭酸処理した。焼成状態、焼成後焼成後の通り。

焼成例2 型式平面焼成(トッペースカフ) 1)

焼成仕様 1AL 1500⁰ × 10⁰ × 2⁰ × 2.2⁰
 焼成 150 / 140
 焼成 100
 焼成 1500 m / 分
 プール
 通り 1 m / 分
 クロス通り 2 m / 分
 切込み 20 m / 分
 焼成例 2 1500 m / 分
 焼成例 2 1500 m / 分 (1500 = 0.2)

焼成後の通り

焼成例1 焼成例2

焼成例1 150 150

$$\left(\text{焼成例} - \frac{\text{焼成例の焼成量 (公称)}}{\text{焼成例の焼成量 (公称)}} \right)$$

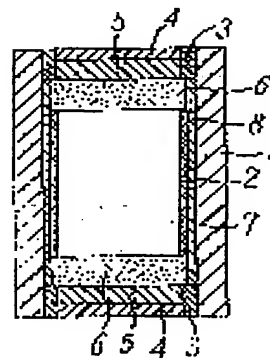
4. 焼成の焼成を説明

第1図の通りを説明する焼成使用される焼成の焼成例を示す焼成例。第2図はこの焼成の焼成例によって得られたUBNの焼成例の焼成例(150倍)、第3図は比較例によって得ら

第1図の通りを説明する焼成使用される焼成の焼成例を示す焼成例。第2図はこの焼成の焼成例によって得られたUBNの焼成例の焼成例(150倍)、第3図は比較例によって得ら

1... 焼成例、2... 焼成例、3... 焼成例、4... 焼成例、5... 焼成例、6... 焼成例、7... 焼成例

第1図

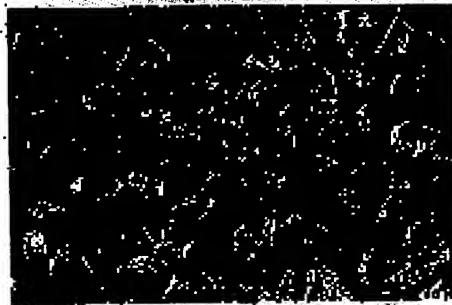


特許人 昭和電工株式会社
 代理人 新 興 興

BEST AVAILABLE COPY

共册458- 73411(B)

第 2 册



第 3 册

